

金属結晶における異相界面の移動度

著者	千葉 昂
号	300
発行年	1970
URL	http://hdl.handle.net/10097/9036

氏 名 (本籍)	千 葉 昂 (岩手県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 3 0 0 号
学位授与年月日	昭和46年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学 位 論 文 題 目	金属結晶における異相界面の移動度

(主査)

論文審査委員	教授 西沢 泰二	教授 金子 秀夫
	教授 平野 賢一	

論 文 内 容 要 旨

§ 1 序 論

金属結晶において、異なる2相が相接することにより形成される異相界面の移動現象は相変化、再結晶、焼結および酸化のごとき、固相反応の基礎過程である。この種の界面移動現象は実用材料にとって不可欠の問題であるため、古くから多くの研究が行われてきた。しかしながら、その基礎的取扱いは現象論的問題に限るとしても、ほとんど不明確な状況にあるといえる。

本研究は組成および結晶構造の異なる相が相接する異相界面の移動現象について、界面移動の基本的因子である界面移動度を現象論的解析に基づいて定義し、各種2元合金の異相界面について界面移動度を定量的に測定し、さらに、その結果をもとに確率論的解析を行ない、界面移動の本性について追求を試みたものである。

§ 2 異相界面の移動度の現象論的解析

本節では組成および結晶構造の異なる α 相と β 相が相接している界面の移動度について現象論的解析を行なった結果を示す。

成分原子 i が α 相側から β 相側に界面を横切って流れる速度 $\vec{v}_i^{\alpha \rightarrow \beta}$ (cm/sec)は界面層内における成分原子 i の化学ポテンシャル勾配に比例すると考えれば、つぎの式が成立する。

$$\vec{v}_i^{\alpha \rightarrow \beta} = - \frac{\alpha/\beta}{m_i} \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{d\mu_i} / \lambda \quad (1)$$

ここで $\frac{\alpha \rightarrow \beta}{d\mu_i}$ ($= \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha$) は α/β 界面をはさむ両相間の化学ポテンシャルの差異をあらわし、 λ (cm) は界面層の厚さである。また $\frac{\alpha/\beta}{m_i}$ (cm \cdot mol/cal \cdot sec) は α/β 界面を横切る際の成分原子 i の移動度である。

また、 α 相側から β 相側に界面を通過する成分原子 i の流速 $\vec{J}_i^{\alpha \rightarrow \beta}$ (mol/cm \cdot sec) は次式で示される。

$$\vec{J}_i^{\alpha \rightarrow \beta} = \vec{v}_i^{\alpha \rightarrow \beta} \cdot \bar{C}_i / \bar{V}_m \quad (2)$$

ここで \bar{C}_i は α/β 界面層内における i 成分のモル分率であり、 \bar{V}_m は界面層の平均モル容量 (cm \cdot mol) である。したがってA-B二元合金について α/β 界面を通しての全物質移動量 $\vec{J}_{mass}^{\alpha \rightarrow \beta}$ はつぎのように示される。

$$\begin{aligned} \vec{J}_{mass}^{\alpha \rightarrow \beta} &= \vec{J}_A^{\alpha \rightarrow \beta} + \vec{J}_B^{\alpha \rightarrow \beta} \\ &= - \left(\frac{\alpha/\beta}{m_A} \cdot \bar{C}_A \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{d\mu_A} + \frac{\alpha/\beta}{m_B} \cdot \bar{C}_B \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{d\mu_B} \right) / \bar{V}_m \lambda \end{aligned} \quad (3)$$

一方、界面の移動速度 ($d\xi/dt$) と α/β 界面を通しての全物質移動量との間にはつぎの関係が成り立つ。

$$\vec{J}_{mass}^{\alpha \rightarrow \beta} = - (1/\bar{V}_m) (d\xi/dt) \quad (4)$$

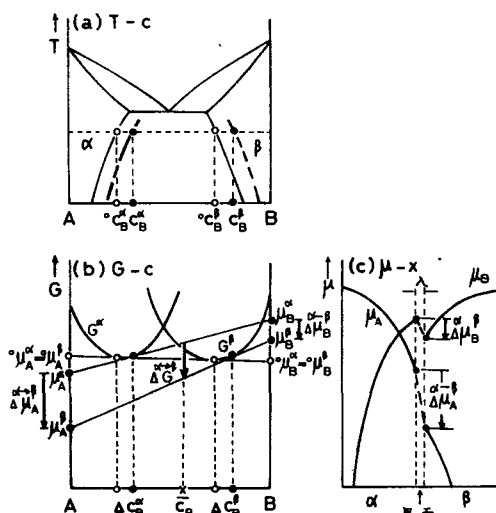
(3)式、(4)式より

$$d\xi/dt = \left(\frac{\alpha/\beta}{m_A} \cdot \bar{C}_A \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{d\mu_A} + \frac{\alpha/\beta}{m_B} \cdot \bar{C}_B \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{d\mu_B} \right) / \lambda \quad (5)$$

がえられる。もしも $\frac{\alpha/\beta}{m_A} \approx \frac{\alpha/\beta}{m_B} = m^{\alpha/\beta}$ と近似できる場合には、上式はつぎのように簡単になる。

$$\begin{aligned}
 d\xi/dt &= m^{\alpha/\beta} (\bar{C}_A \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{\Delta \mu_A} + \bar{C}_B \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{\Delta \mu_B}) / \lambda \\
 &= m^{\alpha/\beta} \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{\Delta G} / \lambda
 \end{aligned} \quad (6)$$

ここで $\frac{\alpha \rightarrow \beta}{\Delta G}$ は成分原子の化学ポテンシャル差の組成平均を示し、 α/β 界面をはさむ自由エネルギー差を示す。これら熱力学的数値を模式的に第1図に示す。



第1図 拡散対内の異相界面における化学ポテンシャル差および自由エネルギー差の模式図

また(6)式中の界面層の厚さ λ については現在正確な値がえられていないため、本研究では(6)式をさらにつぎのように書き直して、

$$d\xi/dt = M^{\alpha/\beta} \cdot \frac{\alpha \rightarrow \beta}{\Delta G} \quad (7)$$

上式を異相界面の移動における基本式とし、 $M^{\alpha/\beta}$ を異相界面の移動度と定義している。また成分原子 i の化学ポテンシャル差と異相界面の境界組成の平衡値からの偏倚量 ΔC_i との関係は一般に次式で示される。

$$\begin{aligned}
 \frac{\alpha \rightarrow \beta}{\Delta \mu_i} &= (\mu_i^\beta - {}^0\mu_i^\beta) - (\mu_i^\alpha - {}^0\mu_i^\alpha) \\
 &= \left(\frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial C_i} \right) \Delta C_i^\beta - \left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial C_i} \right) \Delta C_i^\alpha
 \end{aligned} \quad (8)$$

ここで ${}^0\mu_i^\beta$ および ${}^0\mu_i^\alpha$ は第1図に示すように平衡状態における両相の化学ポテンシャルである。

いま、 α 相および β 相を正則溶体とみなすと、(8)式はつぎのように示される。

$$\begin{aligned} \Delta \mu_i^{\alpha \rightarrow \beta} = & + [2 Q^{\alpha} (1 - {}^0 C_i^{\alpha}) - RT / {}^0 C_i^{\alpha}] \cdot \Delta C_i^{\alpha} \\ & - [2 Q^{\beta} (1 - {}^0 C_i^{\beta}) - RT / {}^0 C_i^{\beta}] \cdot \Delta C_i^{\beta} \end{aligned} \quad (9)$$

ここで Q^{α} および Q^{β} は α 相および β 相における相互作用パラメーターを示す。また ${}^0 C_i^{\alpha}$ および ${}^0 C_i^{\beta}$ は α 相と β 相が平衡している場合の成分原子 i の組成を示す。したがって界面をはさむ自由エネルギー差 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ はつぎのようになる。

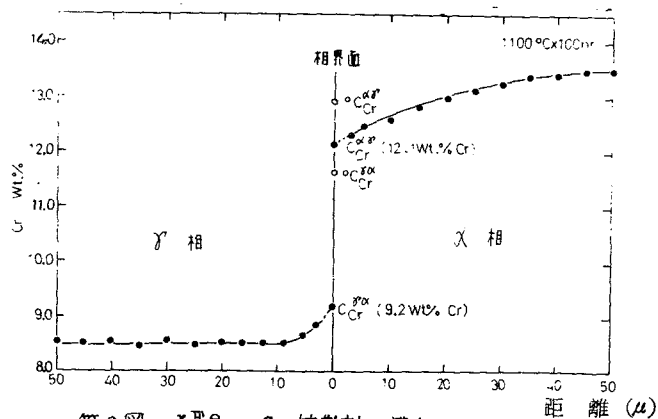
$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = & [2 Q^{\alpha} - RT / ({}^0 C_A^{\alpha} \cdot {}^0 C_B^{\alpha})] (\bar{C}_B - {}^0 C_B^{\alpha}) \Delta C_B^{\alpha} \\ & + [2 Q^{\beta} - RT / ({}^0 C_A^{\beta} \cdot {}^0 C_B^{\beta})] ({}^0 C_B^{\beta} - \bar{C}_B) \Delta C_B^{\beta} \end{aligned} \quad (10)$$

結局、異相界面の移動度 $M^{\alpha/\beta}$ は異相界面の組成が平衡値から偏倚していることに基づく自由エネルギー差と異相界面の移動速度とから定量的に決定できる。

§ 3 2元系拡散対における異相界面の移動度の測定

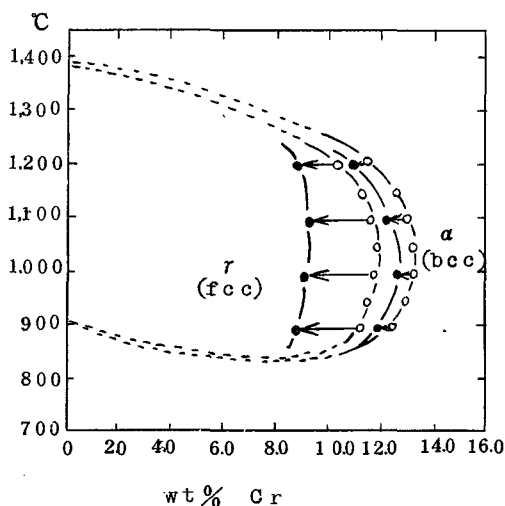
Fe—Cr系, Ni—Cr系, Co—Cr系およびAg—Cu系における各種異相界面の移動度を拡散対法を用いて測定した結果を示す。異なる相からなる拡散対を構成することにより、界面は一般に平面状となり、注目した界面についてその移動速度は界面の移動距離の加熱時間による変化から、また界面をはさむ自由エネルギー差は両相の境界組成をX線マイクロアナライザーで高精度に測定することによりえられるので、前節の解析に基づいて異相界面の移動度が決定できる。

r Fe—Cr 2元系の α/γ 拡散対について、 α/γ 界面近傍のCr濃度—距離曲線の一例を第2図に示す。図中の○印は2相が平衡状態にある場合の相境界組成を示す。拡散対内の相境界組



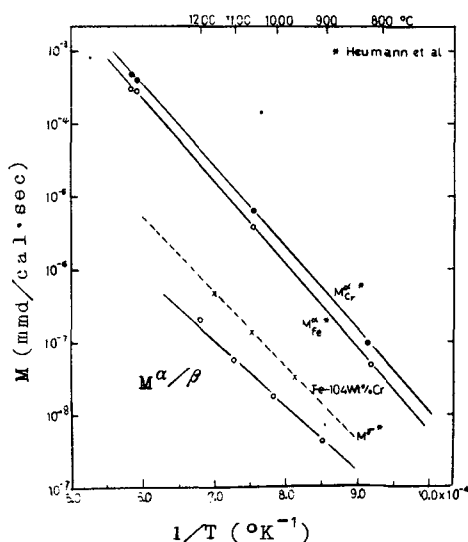
第2図 r Fe—Cr 拡散対の濃度—距離曲線

成は平衡値にくらべ、著しく低Cr側に偏倚していることが認められる。第3図は $r\text{Fe}-\text{Cr}$ 系拡散対について、 $900^{\circ}\text{C}\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ の温度で各100時間拡散処理を施した場合の α/r 界面組成と平衡値とを比較して示したものである。なお●印は拡散対の相境界組成を示し、○印は平衡値を示す。



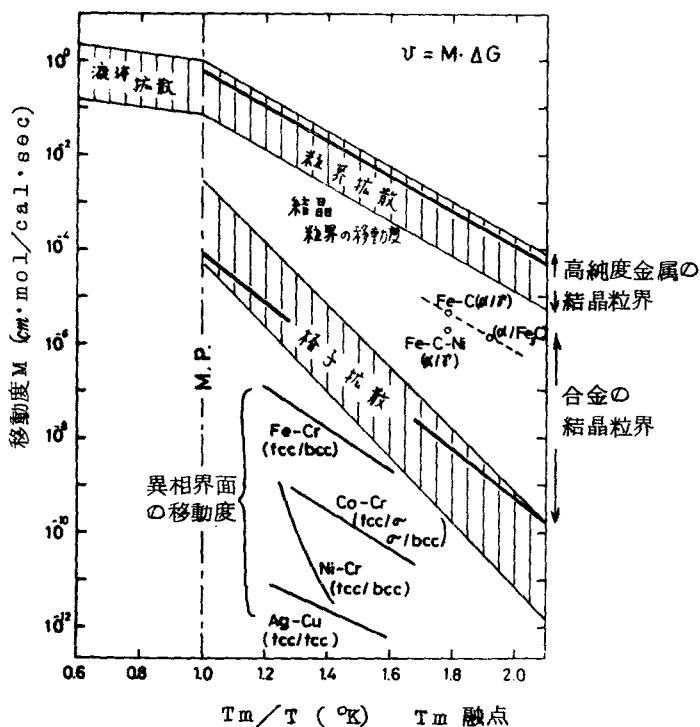
第3図 $\text{Fe}-\text{Cr}$ 2元系の r ループと拡散対の相境界濃度

$r\text{Fe}-\text{Cr}$ 系拡散対における α/r 界面の移動速度と界面組成の平衡値からの偏倚量に基づいて算出した界面をさむ自由エネルギー差の値から算出した α/r 界面の移動度を第4図に示す。なお比較のため α および r 相における原子の移動度の値も合せて示してある。



第4図 $\text{Fe}-\text{Cr}$ 2元系の異相界面および均一相中における移動度

Ni-Cr系, Co-Cr系およびAg-Cu系についてもFe-Cr系と同様に異相界面の移動度を測定し, 温度については合金の融点と測定温度との比をとることによって融点補正を行なうと第5図のごとくである。



第5図 各種界面の移動度

以上の結果, 異相界面の移動度は格子中の原子移動度に比較して, $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 程度であること, また温度に対しアレニウス型に変化し, その活性化エネルギーは粒界拡散のそれにはほぼ等しいこと, さらには界面をはさむ両相の化学組成が異なる程, 移動度が小さくなることが知られる。

§4 異相界面の移動度に対する確率論的解析

異相界面の移動度の値は一般に小さく, また界面をはさむ両相の化学組成が異なる程小さくなるという上記の実験結果について, 確率論的解析を試みた結果を示す。

A-B 2元合金の α/β 界面を横切る原子移動の過程をA, B 2種類の球の入った箱の中から, A:Bの比を変換させながら抜き取る場合のごとき, ベルヌーイ試行とみなして, さらに原子の飛躍には常に反射が起っていると考え, α 相側の原子が β 相に組み込まれる確率を $1/K$ と表わす。その結果 α 相組成のN個の原子の中からn個の β 相組成の原子を抜き取る確率 P_n を求めると

つぎのように示される。

$$P_n = \left[\frac{1}{K} \cdot \left(\frac{C_A^\alpha}{C_A^\beta} \right)^{kC_A^\beta}, \left(\frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} \right)^{kC_B^\beta} \right]^n \quad (11)$$

ここで C_i^α および C_i^β はそれぞれ α 相側および β 相側の i 成分の境界組成を示す。したがって 1 原子当りの平均確率 P_1 はつぎのようになる。

$$P_1 = \frac{1}{K} \cdot \left(\frac{C_A^\alpha}{C_A^\beta} \right)^{kC_A^\beta} \cdot \left(\frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} \right)^{kC_B^\beta} \quad (12)$$

P_1 の値は異相界面の移動度の透過係数値に対応すると考えられるので、異相界面の移動度 $M^{\alpha/\beta}$ はつぎのように示される。

$$M^{\alpha/\beta} = \frac{1}{K} \cdot A \cdot \left(\frac{C_A^\alpha}{C_A^\beta} \right)^{kC_A^\beta} \left(\frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} \right)^{kC_B^\beta} \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (13)$$

ここで A は定数、 Q は活性化エネルギーである。各種 2 元合金における異相界面の移動度の測定値を上式の計算値と比較すると、組み込みの確率が 10^{-1} の場合、両者がよく一致することが知られる。

§ 5 総 括

本研究は、金属結晶における異相界面の移動現象を統一的に把握する上で重要な、異相界面の移動度について系統的研究を行なったものである。

研究結果の要点を以下に総括する。

- (1) 異相界面の移動度 ($M^{\alpha/\beta}$) を現象論的解析に基づいて、つぎのように定義している。

$$M^{\alpha/\beta} = \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{1}{\frac{\alpha \rightarrow \beta}{dG}}$$

ここで $d\xi/dt$ は異相界面の移動速度、 dG は界面をはさむ両相の自由エネルギー差を示す。

- (2) 拡散対法により $Fe-Cr$ 系、 $Ni-Cr$ 系、 $Co-Cr$ 系および $Ag-Cu$ 系の各種異相界面の移動度を測定した結果、異相界面の移動度はアレニウス型の温度依存性を示し、その活性化エネルギーは粒界拡散のそれにはほぼ等しい。また格子中の原子移動度に比較して $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 程度の大きさで、界面をはさむ両相の化学組成の差により、著しく変化することを明らかにしている。

- (3) 異相界面の移動度について確率論的考察を行ない，界面移動度の透過係数 (K) が次の式で与えられることを明らかにしている。

$$K = \frac{1}{k} \left[\left(\frac{C_A^\alpha}{C_A^\beta} \right) C_A^\beta + \left(\frac{C_B^\alpha}{C_B^\beta} \right) C_B^\beta \right] K$$

ここで $1/k$ は α 相側の原子が β 相に組み込まれる確率を示し， $k=10$ の場合，測定値と計算値がよく一致することが知られる。

審 査 結 果 の 要 旨

金属および合金結晶中の異相界面の移動現象は、相変態、析出、酸化、焼結などの金属工学における重要な固相反応の基礎過程であり、これまでも多くの研究がなされてきた。しかし、この種の界面移動現象の基本的因子である界面の移動度については、定量的解析がほとんどなされていない。

本論文は金属結晶における異相界面の移動度を物質移動論に基づいて現象論的に定義し、各種2元系合金の異相界面の移動度を測定し、さらに、その結果を確率論的に解析することによって、界面移動の本性の追究を試みたものであり、全篇5章より成る。

第1章は序論であり、本研究の目的と、これまでの研究の概観を述べている。

第2章では異相界面の移動度の定義と、その測定のために創案した拡散対法について述べている。すなわち、2種類の金属または合金を接合して異相界面をもつ拡散対を構成し、加熱に伴う界面の移動速度の測定値と、界面をはさむ両相の境界組成のマイクロ・アナライザーによる分析値とから、異相界面を横切る原子の流束、ならびに化学ポテンシャルの落差を定量化し得ることを示し、これら両者を関係づける比例係数を異相界面の移動度と定義している。

第3章ではFe-Cr系、Co-Cr系、Ni-Cr系およびAg-Cu系における各種の異相界面について、拡散対法によって移動度を測定した実験結果を示している。その主要な結論として、

- (1) 異相界面の移動度は結晶粒界に沿った拡散の移動度よりもはるかに小さく、格子拡散の移動度に比較しても $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 程度である。
 - (2) 異相界面の移動度はアレニウス型の温度依存性を示し、活性化エネルギーは粒界拡散のそれとほぼ等しい。
 - (3) 界面をはさむ両相の化学組成が異なるほど移動度が小さい。
- などの事項を明らかにしている。

第4章では異相界面の移動度の値について、確率論的な解析を試みている。すなわち、A-B2元系の異相界面を横切る原子移動の過程が、A、B2種類の球をA:Bの比を変換させながら抜き取る確率を求めるベルヌーイ試行と対応すると考えて、界面を原子が横切る際に要求される組成変換の確率と、この条件のもとで一方の相から他方の相に飛び込んだ原子が、結晶に組み込まれる確率とを複合した確率を計算し、組み込みの確率を約 10^{-1} と仮定すると計算値と実験値とがよく対応することを示している。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、固体金属における異相界面の移動現象を統一的に把握する上で重要な、異相界面の移動度について実験および理論の両面にわたる独創的研究を行ない、金属材料における熱活性型の相変化過程の究明に貴重な知見を加えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。